

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-047329

(43)Date of publication of application : 21.02.1995

(51)Int.Cl. B05D 7/14
B05D 5/00
B32B 15/08
C09D 5/00
C09D 5/00
C09D201/02
C23C 22/00
F28F 1/12

(21)Application number : 05-193492

(71)Applicant : TOYO INK MFG CO LTD

(22)Date of filing : 04.08.1993

(72)Inventor : SUGANO NOBUMORI
OKUGAMI SEIJI

(54) METALLIC SUBSTRATE SUBJECTED TO HYDROPHILIC TREATMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To maintain corrosion preventing effect over a long period of time, to ensure satisfactory initial hydrophilic property and to prevent the deterioration of the hydrophilic property due to use and with the lapse of time by using a metallic substrate subjected to hydrophilic treatment as AI fin of a heat exchanger for an air conditioner.

CONSTITUTION: A corrosion resistant coating material layer is formed on a metallic substrate and a hydrophilic coating material layer is then formed on the corrosion resistant coating material layer to obtain the objective metallic substrate subjected to hydrophilic treatment. The hydrophilic coating material layer contains fine resin particles having ≤ 50 wt.% rate of swelling in water and having hydrophilic functional groups on the surfaces of the particles and a water-soluble or water-dispersible resin.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a metal base which performed hydrophilic processing which provides an anticorrosion coating material layer on a metal base, and provides a hydrophilic coating material layer on this anticorrosion coating material layer, A resin particulate (a) to which a water swelling rate has a hydrophilic functional group on the particle surface at 50 or less % of the weight in a hydrophilic coating material layer Water soluble resin or water dispersibility resin (b) A metal base which performed containing hydrophilic processing.

[Claim 2]A metal base which performed the hydrophilic processing according to claim 1, wherein

a metal base is unsettled aim NIUMU or the aluminum by which phosphoric acid chromate treatment was carried out.

[Claim 3] A metal base which performed the hydrophilic processing according to claim 1 or 2 for which thickness of a hydrophilic coating material layer is characterized by being 0.01~2.00 micrometers.

[Claim 4] A resin particulate (a) A metal base which performed hydrophilic processing given in claims 1 thru/or 3, wherein particle diameter is 0.05 - 5 μm .

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the metal base which performed hydrophilic processing. It is related with the metal base which gave the suitable hydrophilic nature and anti-corrosiveness for the aluminum fins of the heat exchange mechanism for air conditioners more to details.

[0002]

[Description of the Prior Art] Conventionally, the aluminum fins of the heat exchange mechanism for air conditioners are processed with the boehmite treatment, and acrylic coating liquid or water glass in the surface. The purpose of such processing is the waterdrop of the water of condensation by which it is generated during preventing the corrosion of aluminum and operation of an air conditioner flowing through a fin surface promptly, and keeping it from turning into waterdrop in a fin surface. The latest heat exchange mechanism becomes small and is an interval of aluminum fins. Since it is narrow with 1.5~3 mm, if hydrophilic processing is not carried out, during operation, a pond will be built between fins with the waterdrop of the water of condensation, ventilation will worsen, and heat exchanging efficiency will fall.

[0003] However, since the boehmite treatment is performed after fin processing is generally carried out, it is enough in respect of hydrophilic processing, but it is pointed out that it is inferior to productivity. In order to solve this problem, the method which paints acrylic coating liquid and water glass and processes an aluminum surface in large quantities before fin processing was invented. For example, aqueous resin, the surface-active agent, and the paint that blended synthetic silica are indicated by JP.55-164264,A. However, although the fin which carried out hydrophilic processing in such paints is fully excellent in hydrophilic nature or anti-corrosiveness, when carrying out drilling of a fin, the problem that wear of a working tool became intense and the life of a tool became short cropped up. This problem generated water glass processing similarly. The problem that the bruise by acid rain is intense also understands the fin by which water glass processing was carried out.

[0004] Then, hydrophilic nature and anti-corrosiveness were given, a working tool was not worn out, but the paint strong also against acid rain was developed. For example, they are water, water soluble resin, absorptivity micro gel and zirconium carbonate alkali metal salt which are

indicated by JP,63-258966,A or ammonium salt, and a high hydrophilic coating material which consists of surface-active agents if needed. Although this paint can solve the above-mentioned problem mostly and satisfies hydrophilic nature, anti-corrosiveness, and processing suitability, since its absorptivity of absorptivity micro gel was too good, absorptivity micro gel inhaled the water which dewes during operation of a heat exchange mechanism, and swelled up, and there was a problem that film strength became weak.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]this invention person provides an anticorrosion coating material layer on a metal base, as a result of inquiring wholeheartedly that the above-mentioned problem should be solved, On this anticorrosion coating material layer, the metal base with which a water swelling rate provides the hydrophilic coating material layer containing the resin particulate which has a hydrophilic functional group in the particle surface at 50 or less % of the weight found out excelling in anti-corrosiveness, acid rain-proof nature, and processability, and resulted in this invention.

[0006]

[Means for Solving the Problem]In a metal base which performed hydrophilic processing which this invention provides an anticorrosion coating material layer on a metal base, and provides a hydrophilic coating material layer on this anticorrosion coating material layer, Resin particulate (a) to which a water swelling rate has a hydrophilic functional group on the particle surface at 50 or less % of the weight in a hydrophilic coating material layer Water soluble resin or water dispersibility resin (b) A metal base which performed containing hydrophilic processing is provided.

[0007]In this invention, opposite character of corrosion resistance and hydrophilic nature is satisfied by making a function to make it easy to get [function / which protects a surface of metal to an anticorrosion coating material layer / anticorrosion] wet in water in a paint film surface at a hydrophilic coating material layer, and to pour dew condensation water promptly share. Although common water soluble resin or moisture powder resin can be used as an anticorrosion paint, it is more desirable to use a cross linking agent, in order to prevent corrosion by water. As water soluble resin, polyvinyl alcohol system resin, water-soluble cellulose type resin, water soluble acrylic resin, water-soluble-polyester resin, water-soluble amino resin, a water-soluble epoxy resin, etc. are mentioned, and one sort or two sorts or more of mixtures are used.

[0008]As moisture powder resin, a compound having alpha and beta-ethylene nature unsaturated double bond and a carboxyl group is used as an essential ingredient, and an emulsion polymerization or acrylic resin produced by carrying out suspension polymerization can be illustrated by [which have other alpha and beta-ethylene nature unsaturated double bond / a compound and underwater]. As a monomer having alpha and beta-ethylene nature unsaturated double bond and a carboxyl group, acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, itaconic acid, etc. can be illustrated.

[0009]As a compound which has other alpha and beta-ethylene nature unsaturated double bond, (Meta) Methyl acrylate, acrylic acid (meta) isopropyl, acrylic acid (meta) hexyl, (Meta) C₁ of acrylic acid (meta), such as acrylic acid lauryl, - C₁₈ alkyl ester, C₂ of acrylic acid (meta), such as glycidyl (meta) acrylate and allyl (meta) acrylate, - C₂₀ alkenyl ester, C₂ of acrylic acid (meta), such as hydroxylethyl (meta) acrylate and hydroxylpropyl (meta) acrylate, - C₂₀ hydroxyl alkyl ester, C₃ of acrylic acid (meta), such as allyloxyl ethyl (meta) acrylate, - C₁₉ alkenyl oxyl alkyl ester, Styrene, alpha-methylstyrene, vinyltoluene, p-chlorostyrene, acrylonitrile, a methacrylonitrile, methyl isopropenyl ketone, vinyl acetate, vinyl propionate, etc. can be illustrated.

[0010]In order to make a hydronalium KISHIRUKI group and a carboxyl group of water soluble resin or water dispersibility resin construct a bridge and to obtain a firm coat, a cross linking agent is used for an anticorrosion paint. As a cross linking agent, block isocyanate, an epoxy compound, an aziridine compound, carbodiimides, amino resin, a chelate crosslinking agent, etc.

are mentioned.

[0011]As block isocyanate, a compound to which an end isocyanate group of the usual isocyanate compound was made to react by the oxime like methylethyl ketoxime is mentioned. As an isocyanate, isocyanates, such as 2,4-toluene diisocyanate and isophorone diisocyanate. And the polyisocyanates which have the isocyanate group which carried out chain extension of these isocyanates by glycol. Polyisocyanate which added 3-mol 2,4-toluene diisocyanate to trimethylolpropane, polyisocyanate which added 3-mol isophorone diisocyanate to glycerin, etc. can be illustrated.

[0012]As an epoxy compound, condensation coenocyte with epichlorohydrin of bisphenol A and bisphenol A, novolak type epoxy resin, bisphenol F type epoxy resin, alicyclic epoxy, etc. can be illustrated. As an aziridine compound, trimethylolpropane beta-aziridinyl propionate, tetramethylolmethane beta-aziridinyl propionate, etc. can be illustrated.

[0013]As carbodiimides, 1,3,6-Tori (N-isopropyl-N'-methylenecarbodiimide) hexane, a poly tetramethyl xylene carbodiimide, etc. can be illustrated. As amino resin, melamine, benzoguanamine, benzoguanamine methyl ether, benzoguanamine butyl ether, etc. can be illustrated. As a chelate crosslinking agent, cupric chloride, copper sulfate, cobalt chloride, cobalt nitrate, sulfate-of-zinc, ferric chloride, nickel sulfate, nickel nitrate, zirconium sodium salt, carbonate can be illustrated.

[0014]Resin particulate (a) which has a hydrophilic functional group on the particle surface included in a hydrophilic coating material layer Since an inside of a particle is lipophilic property, inside particles, it completely or hardly absorbs water, but since it has a hydrophilic functional group on the particle surface, hydrophilic nature on the surface of a particle is not fallen. Although a water swelling rate of a resin particulate (a) is 50 or less % of the weight, from a viewpoint of film strength, 20 or less % of the weight is more preferred. If it is used for a long period of time, dew condensation water is inhaled, and when a water swelling rate exceeds 50 % of the weight, since a coat becomes weak, long-term use cannot be borne.

[0015]Resin particulate (a) For example, it is manufactured by following methods.

- (1) Carry out the emulsion polymerization of a compound which has alpha and beta-ethylene nature unsaturated double bond by lipophilic property, and the compound which has alpha and beta-ethylene nature unsaturated double bond by hydrophilic nature underwater.
- (2) Carry out solution polymerization of the compound which has alpha and beta-ethylene nature unsaturated double bond by lipophilic property in a solvent, and carry out seed polymerization of the compound which subsequently has alpha of hydrophilic nature, and beta-ethylene nature unsaturated double bond with the same solution.
- (3) Carry out solution polymerization of the compound which has alpha and beta-ethylene nature unsaturated double bond by lipophilic property in a solvent, and carry out the graft polymerization of the compound which has alpha of hydrophilic nature, and beta-ethylene nature unsaturated double bond under this polymer existence.

[0016](4) Carry out the emulsion polymerization of the compound which has alpha and beta-ethylene nature unsaturated double bond by lipophilic property by using the 3rd class ammonium salt content compound as an emulsifier (JP,2-263805.A). A cationic resin particulate is obtained by this method. The 3rd class ammonium salt of an obtained resin particulate and a compound which has an epoxy group and other reactive functional groups may be made to react, and a reactive functional group may be introduced into the particle surface.

(5) Carry out the emulsion polymerization of the compound which has alpha and beta-ethylene nature unsaturated double bond by using a carboxylate content compound as an emulsifier by lipophilic property. An anionic resin particulate is obtained by this method. Carboxylic acid of an obtained resin particulate and a compound which has an epoxy group and other reactive functional groups may be made to react, and a reactive functional group may be introduced into the particle surface.

[0017]As a compound which has alpha and beta-ethylene nature unsaturated double bond by lipophilic property, (Meta) Alkyl ester of acrylic acid (meta), such as methyl acrylate, ethyl acrylate (meta), and butyl acrylate (meta), Alkenyl ester of acrylic acid (meta), such as glycidyl (meta) acrylate, 1 organic-functions monomers, such as hydroxy (meta) acrylate, styrene,

acrylonitrile, and vinyl acetate, 2 organic-functions oligomer or polyfunctional prepolymers which extend a 2 organic-functions monomer and a polyethylene glycol by an isocyanate, and make hydroxyethyl (meta) acrylate come to react to an end, such as acrylic ester of ethylene glycol, are mentioned. These can be used combining one sort or two sorts or more.

[0018]As a compound which has alpha and beta-ethylene nature unsaturated double bond by hydrophilic nature. One or more kinds of monomers chosen from cationic monomers, such as anionic monomers, such as acrylic acid, TAKURIRU acid, maleic acid, and itaconic acid, 2 and 2-dimethylaminoethyl (meta) acrylate, diethylaminoethyl (meta) acrylate, can be used. When using an anionic monomer, an anionic resin particulate is obtained, but these anionic monomers may be neutralized by alkaline metal, an ammonia solution, amines, etc. before a polymerization, and it may neutralize after a polymerization. When using a cationic monomer, a cationic resin particulate is obtained, but acid, carboxylic acid, etc. may neutralize these cationic monomers before a polymerization, and it may neutralize after a polymerization.

[0019]resin particulate (a) the purpose of helping emulsification when polymerizing — anionic and Nonion — a low molecule surface-active agent of a current may be used in the range which does not spoil physical properties, such as a water resisting property. When these emulsifiers are desirably used at 0.1 to 20% of the weight of a rate 0.1 to 50% of the weight to a compound which has alpha and beta-ethylene nature unsaturated double bond and a resin particulate is polymerized, 50-95 ** of temperature is 65-80 ** desirably.

[0020]Resin particulate (a) manufactured by various methods Although particle diameter is usually 0.003-10 micrometers in measurement by light scattering measurement, a suitable range to use for a hydrophilic coating material layer of this invention is 0.03 - 5 μm . Mean particle diameter. When exceeding 5 micrometers, since the coat is as thin as 0.01 - 2 μm , by a complement, film strength becomes weak acquiring sufficient hydrophilic effect.

[0021]Water soluble resin or water dispersibility resin (b) Resin particulate (a) which forms a coat of hydrophilic nature intrinsically and to which a water swelling rate has a hydrophilic functional group on the particle surface at 50 or less % of the weight Since it fixes in this coat, it blends. Resin particulate (a) Water soluble resin or water dispersibility resin (b) Solid content It is solid content to 100 weight sections. 1-200 It is preferred that weight section combination is carried out. If 200 weight sections are exceeded, sufficient water resisting property will not be obtained and sufficient film strength will not be obtained.

[0022]As water soluble resin, a polyvinyl alcohol system, a methyl cellulose system, A carboxydimethyl cellulose type, hydroxyethyl cellulose system, polyacrylic acid, and acrylic acid-vinyl alcohol copolymer, a sodium-polyacrylate system, an acrylic acid-soda acrylic acid amide copolymer, etc. are mentioned, and it is used as one sort or two sorts or more of mixtures. As water dispersibility resin, acrylic resin illustrated by an anticorrosion coating material layer is used.

[0023]In a hydrophilic coating material layer, at least one sort of inorganic particles chosen from among an aluminum oxide, aluminium hydroxide, and colloidal silica can be used together in 0 to 50% of the weight of the range of a resin particulate (a). Particle diameter of inorganic particles is a resin particulate (a). A thing of the almost same range as particle diameter, i.e., the range of 0.05 - 5 μm , is preferred. Resin particulate (a) Cross linking agent same with having illustrated by an anticorrosion coating material layer in order to connect firmly by inside of a coat can be used.

[0024]A surface-active agent is used for a hydrophilic coating material layer if needed in order to enlarge hydrophilic nature of a coat more. Water soluble resin or water dispersibility resin (b) It is an anionic system or the Nonion system, and is a resin particulate (a). When it is an anionic system, the Nonion system or an anionic system surface-active agent can be used. Water soluble resin or water dispersibility resin (b) It is a cation system or the Nonion system, and is a resin particulate (a). When it is a cation system, the Nonion system or a cation system surface-active agent can be used.

[0025]As an Nonion system surface-active agent, polyoxyethylene lauryl ether, Polyoxyethylene alkyl ether, such as polyoxyethylene stearyl ether and polyoxyethylene cetyl ether, Polyoxyethylene octylphenyl ether, polyoxyethylene alkyl aryl ether, A polyoxyethylene

derivative, oxyethylene oxypropylene block copolymer, Sorbitan fatty acid esters, such as sorbitan monolaurate, sorbitan monostearate, and sorbitan trioleate, a glycerine fatty acid ester, polyoxyethylene fatty acid ester, etc. are mentioned.

[0026]As an anionic system surface-active agent, fatty acid salt, such as sodium stearate and oleic acid potassium, Alkyl-sulfuric-acid ester species, such as sodium lauryl sulfate, lauryl sulfate triethanolamine, and lauryl ammonium sulfate, Alkylbenzene sulfonate, alkylnaphthalenesulfonate, alkyl sulfosuccinate, alkyl diphenyl ether disulfon acid chloride, an alkyl-phosphoric-acid salt, polyoxyethylene alkyl-sulfuric-acid ester salt, etc. are mentioned.

[0027]As a cation system surface-active agent, alkylamine salts, such as stearylamine acetate and stearyl amine salt acid chloride, Alkyl betaines, such as quarternary ammonium salt, such as lauryl trimethylammonium chloride, stearyl trimethylammonium chloride, and distearyldimethylbenzylammonium, a lauryl betaine, and a stearylbetaine, amine oxide, etc. are mentioned.

[0028]To a hydrophilic coating material layer of this invention, colorant, such as paints and a color, a filler, lubricant, a defoaming agent, a leveling agent, etc. can be added if needed.

[0029]Thickness of a hydrophilic treating layer who totaled an anticorrosion coating material layer and a hydrophilic coating material layer takes cost and the anticorrosion effect into consideration, and is usually processed by thickness of the range of 1-3 micrometers in many cases. Thickness of a corrosion-resistant coating material layer has the preferred range of 1-2.99 micrometers. Anti-corrosiveness sufficient by thickness below 1 micrometer is not obtained, and anti-corrosiveness sufficient by thickness over 2.99 micrometers has the fault that cost of what is obtained becomes high. As for thickness of a hydrophilic coating material layer, 0.01-2 micrometers is preferred at a premise that a hydrophilic treating layer of a metal base is a mentioned range. Coating is almost difficult to use thickness below 0.01 micrometer practically, when 2 micrometers was exceeded, as it described above, anticorrosive-paint layer thickness is set to less than 1 micrometer, and sufficient anti-corrosiveness is not obtained.

[0030]An anticorrosion coating material layer and a hydrophilic coating material layer adjust solid content of coating liquid, and they are obtained by carrying out coating of them by roll coater, reverse coating machine, a photogravure coating machine, etc. an anticorrosion coating material layer and a hydrophilic coating material layer by which coating was carried out are separate --- or --- simultaneous --- Temperature of 150 - 300 °C It is heated for 5 to 60 seconds, and fully hardens. Before an anticorrosion coating material layer and a hydrophilic coating material layer process a metal base, they may carry out precoat paint, may provide, may carry out post coat paint and may provide in a processed metal base.

[0031]

[Example]Hereafter, an example is given and this invention is explained still in detail. That it is with the inside of an example "part" and "%" shows a "weight section" and "% of the weight", respectively.

(Example 1)

(a) It warmed under stirring with a 1-l. reaction vessel, and 70 copies of synthetic acrylic acid, 70 copies of 2-ethylhexyl acrylate, and 140 copies of 2-propanol of the reactive polymer emulsifier were warmed at 80 °C in a nitrogen atmosphere. It is azobisisobutyronitrile (it is written as azobisisobutyronitrile below) as a polymerization initiator. 1.1 copies added, it held at 80 °C for 2 hours, and the polymerization was completed. Then, 272.2 copies of 10% sodium hydroxide solution and water The mixture of 200 copies was added, it heated, azeotropic distillation removed 2-propanol and some water, and the macromolecular emulsifier was obtained. After neglecting it overnight, 13.3 copies of glycidyl methacrylate was added and the reactive polymer emulsifier was obtained by heating at 80 °C and holding under an air atmosphere, for 4 hours. Then, it adjusted so that the solid content of a reactive polymer emulsifier might be 25%.

[0032](b) 40 copies of synthetic styrene of a cation system resin particulate, 50 copies of ethyl methacrylate, ten copies of divinylbenzenes, and (a) 80 copies (20 copies of solid content) of compound reactive polymer emulsifiers and deionized water It warmed under stirring in a 1-l. reaction vessel, and 200 copies were warmed at 80 °C in a nitrogen atmosphere. Four copies of azobis amidinopropane 2 chloride (it outlines the following AAPD) solution was added 5%, it held

for 2 hours, subsequently four copies of AAPD solution was added 5%, the reaction mixed liquor after the end of addition was held at 80 °C for 4 hours, and the polymerization was completed. Ion exchange water adjusted the water dispersing element of the obtained resin particulate to 25% of solid content eventually. The particle diameter of the resin particulate in a water dispersing element is abbreviation as a result of measuring with light scattering measurement. It was 0.3 micrometer. It is at 25 °C about the resin particulate which was made to dry a water dispersing element and was powdered. As a result of being immersed in 1 Nissui, the water swelling rate was 10%.

[0033](c) 50 copies of production acrylic acid vinyl alcohol copolymers of a hydrophilic paint ("SUMIKAGERU L-5H" by Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 50 copies of hydroxyethyl cellulose resin, and (b) Water dispersing element of the compound resin particulate 400 copies (with solid content 100 copies). After mixing 50 copies of surface-active agent (the "new frontier 250Z" by 1st industrial medicine manufacture company), and 50 copies of zirconium ammonium salt carbonate, ion exchange water adjusted to 3% of solid content, and the hydrophilic paint was produced.

(d) production acrylic acid vinyl alcohol copolymer "SUMIKAGERU L-5H" 50 copy, 50 copies of hydroxyethyl cellulose resin, and zirconium ammonium salt carbonate of an anticorrosion paint after mixing 100 copies, ion exchange water adjusts to 6% of solid content -- an anticorrosion paint -- having produced.

[0034](e) Hydrophilic processing thickness of a metal base To the 0.1-mm aluminum plate which carried out phosphoric acid chromate treatment, it is (d). The obtained anticorrosion paint is painted by bar coating-machine NO.10. It printed for 30 seconds in 100 °C hot wind oven, and water was volatilized. The thickness of an anticorrosion coating material layer is abbreviation. It was 2 micrometers. Subsequently, it is (c) on an anticorrosion coating material layer. The obtained hydrophilic paint is painted by bar coating-machine NO.6. It prints for 60 seconds with a 250 °C electric furnace, and the thickness of the whole coating material layer is abbreviation. The aluminum plate which is 2.5 micrometers and by which hydrophilic processing was carried out was obtained.

[0035](Example 2)

(a) In hydrophilic processing of a metal base, the aluminum plate by which hydrophilic processing was carried out was obtained like Example 1 except having used the unsettled aluminum plate instead of the aluminum plate which carried out phosphoric acid chromate treatment.

(Example 3)

(c) In production of a hydrophilic paint, the aluminum plate by which hydrophilic processing was carried out was obtained like Example 1 except having used ten copies of 1,3,6-Tri (N-isopropyl-N'-methylenecarbodiimide) hexane instead of 50 copies of zirconium ammonium salt carbonate.

(Example 4)

(c) In production of a hydrophilic paint, the aluminum plate by which hydrophilic processing was carried out was obtained like Example 1 except having removed the surface-active agent.

[0036](Example 5)

(a) The synthetic methacrylic acid of an anionic system resin particulate, 25 copies of neutralized substances of sodium hydroxide, 50 copies of styrene, and 25 copies of 2-ethylhexyl acrylate were taught to a 1-l. reaction vessel, and it fully mixed. Deionized water Temperature up of the temperature was carried out to 80 °C, adding 200 copies. 0.5 copy of azobisisobutyronitrile was dissolved in ten copies of methyl ethyl ketone, and it was dropped at the reaction vessel, it held for 4 hours, the polymerization was ended, and the drainage system dispersing element of the resin particulate was obtained. Then, water was added and solid content was adjusted to 25%. The particle diameter of the obtained resin particulate is abbreviation. It was 0.5 micrometer and the water swelling rate of the resin particulate produced by drying was 20%.

[0037](b) Production example 1 of a hydrophilic paint (b) Instead of the water dispersing element of the obtained resin particulate, it is (a). It is Example 1 (c) except having used the drainage system dispersing element of the compound resin particulate. The hydrophilic paint of 3% of solid

content was created similarly.

(c) Hydrophilic processing example 1 of a metal base (c) Instead of the obtained hydrophilic paint, it is (b). It is Example 1 (e) except having used the obtained hydrophilic paint. The aluminum plate by which hydrophilic processing was carried out was obtained similarly.

[0038](Example 6) Example 1 (e) It set, the anticorrosion paint was painted by bar coating-machine NO.8, it printed for 30 seconds in the hot wind oven of 100 **, and water was volatilized. The thickness of the anticorrosion coating material layer was abbreviation 1.5 μm . Subsequently, a hydrophilic paint is painted by bar coating-machine NO.12. It prints for 60 seconds with a 250 ** electric furnace, and the thickness of the whole coating material layer is abbreviation. The aluminum plate which is 3.0 micrometers and by which hydrophilic processing was carried out was obtained.

[0039](Example 7) in Example 1 (c) --- the moiety (200 copies) of the water dispersing element of a resin particulate --- aluminum oxide solution ("alumina sol 200" by the Nissan chemicals company.) The aluminum plate by which hydrophilic processing was carried out was obtained like Example 1 except having replaced with the size 0.01x0.1 μm 500 copy (they are 50 copies at solid content) of particles.

[0040](Example 8) in Example 1 (c) --- the moiety (200 copies) of the water dispersing element of a resin particulate --- colloidal silica solution ("snow textile 20L" by the Nissan chemicals company.) The aluminum plate by which hydrophilic processing was carried out was obtained like Example 1 except having replaced with 250 copies (they are 50 copies at solid content) the particle diameter of 0.05 micrometer.

[0041](Example 9)

(a) Production deionized water of an anionic system resin particulate 25 copies of neutralized substances of 200 copies, acrylic acid, and sodium hydroxide, 50 copies of styrene, and 25 copies of 2-ethylhexyl acrylate were taught to a 1-l. reaction vessel, and it fully mixed. Temperature up of the temperature was carried out to 80 **, and 0.2 copy of AAPD was dissolved in 20 copies of water, and it was dropped at the reaction vessel, it held for 4 hours, the polymerization was ended, and the drainage system dispersing element of the resin particulate was obtained. Water was added after that and solid content was adjusted to 25%. The particle diameter of the obtained resin particulate was about 12 micrometers, and the water swelling rate of the resin particulate produced by drying was 40%.

[0042](b) Production example 1 of a hydrophilic paint (b) Instead of the water dispersing element of the obtained resin particulate, it is (a). It is Example 1 (c) except having used the drainage system dispersing element of the compound resin particulate. The hydrophilic paint of 3% of solid content was created similarly.

(c) Hydrophilic processing example 1 of a metal base (c) Instead of the obtained hydrophilic paint, it is (b). It is Example 1 (e) except having used the obtained hydrophilic paint. The aluminum plate by which hydrophilic processing was carried out was obtained similarly.

[0043](Comparative example 1) The aluminum plate by which anticorrosion processing was carried out was obtained like Example 1 except having removed the hydrophilic coating material layer.

(Comparative example 2) Example 1 (c) It set and the aluminum plate by which hydrophilic processing was carried out was obtained like Example 1 except having removed the water dispersing element of the resin particulate.

[0044]About the aluminum plate which was obtained by the example and the comparative example and by which coating treatment was carried out, the hydrophilic examination, the corrosion resistance test, the formability test, and the metallic mold attrition test were done. The evaluation result is shown in Table 1. As evaluation, O and O are practical usable ranges.

[0045]A hydrophilic examination: Waterdrop was dropped on the hydrophilic treated surface of an aluminum plate, visual observation of the breadth condition was carried out, and it evaluated in four steps.

Hydrophilic continuation: Visual observation of the water wetting property after 1, 3, 5, 7, and 10 cycles was carried out by having made to dry tap water at an 80 ** electric drying furnace after 8-hour stream immersion for 16 hours into one cycle, and it evaluated in four steps.

Corrosion resistance test: Salt water was ****(ed) to the aluminum plate, visual observation of the surface state of the aluminum plate of ten days after was carried out, and it evaluated in four steps.

Formability test: Burning processing was performed to the aluminum plate and visual evaluation of whether the crack was produced in the flexion was carried out in four steps.

Metallic-mold wear nature: Visual observation of the wear state of a metallic mold when an aluminum plate is fabricated in fixed shape using a metallic mold was carried out, and it evaluated in four steps.

(Evaluation, O [.. A little good x / .. It is bad.] .. Very good O .. Good **)

[0046]

[Table 1]

	親水性	親水性持続性					耐食性	成形性	金型磨耗性
		1	3	5	7	10			
実施例 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 2	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎
実施例 3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 4	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎
実施例 5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
実施例 6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例 9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△*1	△*2
比較例 1	×	×	×	×	×	×	◎	◎	◎
比較例 2	◎	◎	○	△	×	×	◎	◎	◎

*1: The resin particulate dropped out at the time of bending work.

*2: The resin particulate adhered to the metallic mold.

[0047]

[Effect of the Invention]When the metal base which performed hydrophilic processing of this invention is used as aluminum fins of the heat exchange mechanism for air conditioners, the effect of anti-corrosiveness does not fall for a long period of time, and early hydrophilic nature is enough, and the fall of the hydrophilic nature in use temporality can be prevented.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-47329

(43) 公開日 平成7年(1995)2月21日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 5 D 7/14		Z		
	5/00	F	8720-4D	
B 3 2 B 15/08		G		
C 0 9 D 5/00	P P C			
	P P U			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-133492	(71) 出願人	000222118 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号
(22) 出願日	平成5年(1993)8月4日	(72) 発明者	菅野 宣盛 東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内
		(72) 発明者	奥上 清司 東京都中央区京橋二丁目3番13号東洋インキ製造株式会社内

(54) 【発明の名称】 親水処理を施した金属基材

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、親水性、防食性を付与した金属基材の提供を目的とする。

【構成】 金属基材の上に耐食塗料層を設け、耐食塗料層の上に親水塗料層を設けてなる親水処理を施した金属基材において、親水塗料層が、水膨潤率が50重量%以下で微粒子表面に親水性官能基を有する樹脂微粒子(a)と水溶性樹脂または水分散性樹脂(b)とを含むことを特徴とする親水処理を施した金属基材。

【効果】 本発明の親水処理を施した金属基材を空調機用熱交換機のアルミニウムフィンとして用いた場合には、防食性の効果が長期間低下せず、かつ初期の親水性が十分であり、使用経時での親水性の低下を防ぐことができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属基材の上に耐食塗料層を設け該耐食塗料層の上に親水塗料層を設けてなる親水処理を施した金属基材において、親水塗料層が、水膨潤率が50重量%以下で微粒子表面に親水性官能基を有する樹脂微粒子(a)と水溶性樹脂または水分散性樹脂(b)とを含むことを特徴とする親水処理を施した金属基材。

【請求項2】 金属基材が、未処理のアルミニウムまたはリン酸クロメート処理されたアルミニウムであることを特徴とする請求項1記載の親水処理を施した金属基材。

【請求項3】 親水塗料層の厚みが、0.01~2.00 μm であることを特徴とする請求項1または2記載の親水処理を施した金属基材。

【請求項4】 樹脂微粒子(a)の粒径が、0.05~5 μm であることを特徴とする請求項1ないし3記載の親水処理を施した金属基材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、親水処理を施した金属基材に関する。より詳細には、空調機用熱交換機のアルミニウムフィンに好適な、親水性、防食性を付与した金属基材に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、空調機用熱交換機のアルミニウムフィンは、その表面をペーマイト処理や、アクリル系塗液もしくは水ガラスで処理されている。このような処理の目的は、アルミニウムの腐食を防止することと、空調機の運転中に発生する凝結水の水滴がフィン表面をすみやかに流れフィン表面で水滴にならないようにすることである。最近の熱交換機は小さくなり、アルミニウムフィンの間隔は1.5~3mmと狭くなっているため、親水処理をしないと運転中に凝結水の水滴でフィンの間に埃が架かってしまい、通風が悪くなり熱交換効率が低下する。

【0003】 しかし、ペーマイト処理は、一般的にフィン加工された後に施されるため、親水処理という点では十分であるが、生産性に劣ることが指摘されている。この問題を解決するため、フィン加工前にアクリル系塗液や水ガラスを塗装して大量にアルミニウム表面を処理する方法が考えだされた。例えば、特開昭55-164264号公報には、水性樹脂、界面活性剤、合成シリカを配合した塗料が開示されている。しかし、このような塗料で親水処理したフィンは親水性や防食性は十分に優れているが、フィンの穴空け加工をする際に加工工具の磨耗が激しく工具の寿命が短くなるという問題がでてきた。この問題は水ガラス処理でも同様に発生した。また、水ガラス処理されたフィンは、酸性雨による傷みが激しいという問題も分かってきた。

【0004】 そこで、親水性や防食性を付与し、かつ加工工具を磨耗せず、酸性雨にも強い塗料が開発された。

例えば、特開昭63-253606号公報に開示されるような、水、水溶性樹脂、吸水性マイクロゲル、炭酸ジルコニウムアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩、および必要に応じて界面活性剤からなる高親水性塗料である。この塗料は、上記の問題点をほぼ解決でき、親水性、防食性、そして加工適性を満足するものの、吸水性マイクロゲルの吸水性が良すぎるため吸水性マイクロゲルが熱交換機の運転中に結露する水を吸って膨れ上がり、塗膜強度が弱くなるという問題があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者は、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、金属基材の上に耐食塗料層を設け、該耐食塗料層の上に、水膨潤率が50重量%以下で微粒子表面に親水性官能基を有する樹脂微粒子を含む親水塗料層を設けてなる金属基材が、防食性、耐酸性両性、加工性に優れていることを見出し、本発明に至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、金属基材の上に耐食塗料層を設け該耐食塗料層の上に親水塗料層を設けてなる親水処理を施した金属基材において、親水塗料層が、水膨潤率が50重量%以下で微粒子表面に親水性官能基を有する樹脂微粒子(a)と水溶性樹脂または水分散性樹脂(b)とを含むことを特徴とする親水処理を施した金属基材を提供する。

【0007】 本発明においては、耐食塗料層には金属表面を保護する耐食機能を、親水塗料層には塗膜表面を水に濡れ易くして結露水を速やかに流す機能を分担させることにより、耐食性と親水性という相反する性質を満足させる。耐食塗料としては、一般の水溶性樹脂または水分散樹脂を使用することができ、水による腐食を防ぐためには、架橋剤を使用する方がより好ましい。水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂、水溶性セルロース系樹脂、水溶性アクリル樹脂、水溶性ポリエステル樹脂、水溶性アミノ樹脂、水溶性エポキシ樹脂等が挙げられ、1種または2種以上の混合物が用いられる。

【0008】 また、水分散樹脂としては、 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合とカルボキシル基を合わせ持つ化合物を必須成分とし、他の α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物と水中で乳化重合、または懸濁重合して得られるアクリル系樹脂が開示できる。 α 、 β -エチレン性不飽和二重結合とカルボキシル基を合わせ持つモノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等が開示できる。

【0009】 また、他の α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル等の(メタ)アクリル酸のC₁~C₂₀アルキルエステル、グリシ

ジル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のC₁~C₈アルケニルエステル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のC₁~C₈ヒドロキシアルキルエステル、アリルオキシエチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のC₁~C₈アルケニルオキシアルキルエステル、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、p-クロロスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、メチルイソプロペニルケトン、酢酸ビニル、ビニルプロピオネート等が例示できる。

【0010】耐食塗料には、水溶性樹脂または水分散性樹脂のヒドロキシ基やカルボキシ基を架橋させ強固な塗膜を得るために、架橋剤が用いられる。架橋剤としては、ブロックイソシアネート、エポキシ化合物、アジリジン化合物、カルボジイミド類、アミノ樹脂、キレート架橋剤等が挙げられる。

【0011】ブロックイソシアネートとしては、通常のイソシアネート化合物の末端イソシアネート基をメチルエチルケトオキシムのようなオキシム類で反応させた化合物が挙げられる。イソシアネートとしては、2,4-トルエンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等のイソシアネート類、およびこれらのイソシアネートをグリコールで鎖延長したイソシアネート基を有するポリイソシアネート類、トリメチロールプロパンに3モルの2,4-トルエンジイソシアネートを付加したポリイソシアネートやグリセリンに3モルのイソホロンジイソシアネートを付加したポリイソシアネート等を例示できる。

【0012】エポキシ化合物としては、ビスフェノールA、およびビスフェノールAのエピクロヒドリンとの縮合多核体、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールD型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ等を例示できる。アジリジン化合物としては、トリメチロールプロパン- β -アジリジニルプロピオネート、テトラメチロールメタン- β -アジリジニルプロピオネート等が例示できる。

【0013】カルボジイミド類としては、1,3,6-トリ(N-イソプロピル)- γ -メチレンカルボジイミド)ヘキサリン、ポリテトラメチルキレンカルボジイミド等が例示できる。アミノ樹脂としては、メラミン、ベンゾグアナミン、ベンゾグアナミンメチルエーテル、ベンゾグアナミンブチルエーテル等が例示できる。キレート架橋剤としては、塩化第2銅、硫酸銅、塩化コバルト、硝酸コバルト、硫酸亜鉛、塩化第2鉄、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル、炭酸ジルコニウムナトリウム塩等が例示できる。

【0014】親水塗料層に含まれる微粒子表面に親水性官能基を有する樹脂微粒子(a)は、微粒子内部が親油性であるため微粒子内部には全くあるいはほとんど吸水しないが、微粒子表面に親水性官能基を有するため、微粒子表面の親水性を低下することがない。樹脂微粒子(a)

の水膨潤率は50重量%以下であるが、塗膜強度の観点からは20重量%以下の方が好ましい。水膨潤率が50重量%を超える場合は、長期間に使用すると結露水を受けて塗膜が弱くなるため、長期使用に耐えられない。

【0015】樹脂微粒子(a)は、例えば、次のような方法で製造される。

(1) 親油性で α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、親水性で α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物とを水中で乳化重合する。

(2) 親油性で α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物を溶剤中で溶液重合しておき、次いで親水性の α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物を同じ溶剤中でシード重合する。

(3) 親油性で α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物を溶剤中で溶液重合しておき、このポリマー存在下で、親水性の α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物をグラフト重合する。

【0016】(4) 親油性で α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物を、第3級アンモニウム塩含有化合物を乳化剤として乳化重合する(特開平2-263805号公報)。この方法により、カチオン性樹脂微粒子が得られる。さらに、得られた樹脂微粒子の第3級アンモニウム塩と、エポキシ基および他の反応性官能基を有する化合物とを反応させて微粒子表面に反応性官能基を導入してもよい。

(5) 親油性で α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物を、カルボン酸塩含有化合物を乳化剤として乳化重合する。この方法により、アニオン性樹脂微粒子が得られる。さらに、得られた樹脂微粒子のカルボン酸と、エポキシ基および他の反応性官能基を有する化合物とを反応させて微粒子表面に反応性官能基を導入してもよい。

【0017】親油性で α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物としては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、グリシジル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸のアルケニルエステル、ヒドロキシ(メタ)アクリレート、スチレン、アクリロニトリル、酢酸ビニル等の一官能モノマー、エチレングリコールのアクリル酸エステル等の二官能モノマー、ポリエチレングリコールをイソシアネートで延長して末端にヒドロキシエチル(メタ)アクリレートを反応させてなる二官能オリゴマーもしくは多官能プレポリマーが挙げられ、これらは1種または2種以上を組み合わせて使用できる。

【0018】親水性で α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物としては、アクリル酸、タクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等のアニオン性モノマーや、2,2-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のカチオン性モ

ノマーから選ばれる1種類以上のモノマーを使用できる。アニオン性モノマーを使用する場合には、アニオン性樹脂微粒子が得られるが、重合前にこれらのアニオン性モノマーをアルカリ金属、アンモニア水、もしくはアミン類等で中和してもよいし、重合後に中和してもよい。また、カチオン性モノマーを使用する場合には、カチオン性樹脂微粒子が得られるが、重合前にこれらのカチオン性モノマーを酸、カルボン酸等で中和してもよいし、重合後に中和してもよい。

【0019】樹脂微粒子(a)を重合する際には、乳化を助ける目的で、アニオン性、ノニオン性の低分子界面活性剤を耐水性等の物性を損なわない範囲で使用してもよい。これらの乳化剤は α 、 β -エチレン性不飽和二重結合を有する化合物に対して0.1~50重量%、望ましくは0.1~20重量%の割合で用いられ、樹脂微粒子を重合する時の温度は50~95℃、望ましくは65~80℃である。

【0020】種々の方法によって製造した樹脂微粒子(a)の粒径は、通常光散乱法による測定で0.003~10 μ mであるが、本発明の親水塗料層に用いるのに好適な範囲は、0.03~5 μ mである。平均粒径が5 μ mを超える場合は、塗膜が0.01~2 μ mと薄いために十分な耐水性効果を得るのに必要な量では塗膜強度が弱くなる。

【0021】水溶性樹脂または水分散性樹脂(b)は、本質的に親水性の塗膜を形成し、水膨潤率が50重量%以下で微粒子表面に親水性官能基を有する樹脂微粒子(a)をこの塗膜中に固定するために配合する。樹脂微粒子(a)は、水溶性樹脂または水分散性樹脂(b)の固形分100重量部に対して、固形分で1~200重量部配合されるのが好ましい。200重量部を超えると十分な耐水性が得られず、十分な塗膜強度が得られない。

【0022】水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール系、メチルセルロース系、カルボキシメチルセルロース系、ヒドロキシエチルセルロース系、ポリアクリル酸、アクリル酸-ビニルアルコール共重合体、ポリアクリル酸ソーダ系、アクリル酸-ソーダ-アクリル酸アミド共重合体等が挙げられ、1種または2種以上の混合物として用いられる。水分散性樹脂としては、耐食塗料層で例示したアクリル系樹脂が用いられる。

【0023】親水塗料層には、樹脂微粒子(a)の0~50重量%の範囲で、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、コロイダルシリカのうちから選ばれる少なくとも1種の無機微粒子を併用することができる。無機微粒子の粒径は、樹脂微粒子(a)の粒径とほぼ同じ範囲、すなわち0.05~5 μ mの範囲のものが好ましい。また、樹脂微粒子(a)を塗膜中により強固に結びつける目的で、耐食塗料層で例示したのと同様の架橋剤を用いることができる。

【0024】親水塗料層には、塗膜の親水性をより大きくする目的で、必要に応じて界面活性剤が使用される。水溶性樹脂または水分散性樹脂(b)がアニオン系または

ノニオン系で、かつ樹脂微粒子(a)がアニオン系の場合には、ノニオン系またはアニオン系界面活性剤が使用できる。また、水溶性樹脂または水分散性樹脂(b)がカチオン系またはノニオン系で、かつ樹脂微粒子(a)がカチオン系の場合には、ノニオン系またはカチオン系界面活性剤が使用できる。

【0025】ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル、ポリオキシエチレン誘導体、オキシエチレン・オキンプロピレンブロックコポリマー、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリオレート等のソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0026】アニオン系界面活性剤としては、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム等の脂肪酸塩、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸アンモニウム等のアルキル硫酸エステル類、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキル硫酸エステル塩等が挙げられる。

【0027】カチオン系界面活性剤としては、ステアリン酸アミンアセテート、ステアリン酸アミン塩酸塩等のアルキルアミン塩、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウム等の第4級アンモニウム塩、ラウリルベタイン、ステアリルベタイン等のアルキルベタイン、アミノオキサイド等が挙げられる。

【0028】さらに、本発明の親水塗料層には、必要に応じて顔料や染料等の着色剤、充填材、消泡剤、レベリング剤等を添加することができる。

【0029】耐食塗料層と親水塗料層を合計した親水処理層の厚みは、コストと耐食効果を勘案して通常1~3 μ mの範囲の厚さで処理されることが多い。耐食性塗料層の厚みは1~2.99 μ mの範囲が好ましい。1 μ m未満の厚さでは十分な防食性が得られないし、2.99 μ mを超える厚さでは十分な防食性は得られるもののコストが高くなるという欠点がある。金属基材の親水処理層が上記範囲であるという前提で、親水塗料層の厚みは0.01~2 μ mが好ましい。0.01 μ m未満の厚さにするのは塗工の実用上ほとんど困難であり、2 μ mを超えると上記したように防食塗料層の厚さが1 μ m未満になって十分な防食性が得られない。

【0030】耐食塗料層や親水塗料層は、塗液の固形分を調整してロールコーター、リパースコーター、グラビ

アコート等で塗工して得られる。塗工された耐食塗料層と親水塗料層は、別々または同時に 150~300 °C の温度で 5~60 秒間加熱されて十分に硬化する。なお、耐食塗料層および親水塗料層は、金属基材を加工する前にプレコート塗装して設けても良く、加工した金属基材にポストコート塗装して設けても良い。

【0031】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。なお、実施例中「部」および「%」とあるのは、それぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

（実施例1）

（a）反応性高分子乳化剤の合成

アクリル酸70部、2-エチルヘキシルアクリレート70部および2-プロパノール140部を1リットル反応容器で攪拌下、窒素雰囲気中で80℃に加温した。重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（以下AIBNと略記する）を1.1部添加して80℃で2時間保持して重合を完結した。その後、10%水酸化ナトリウム水溶液272.2部と水200部の混合物を加え、加熱して共沸蒸留により2-プロパノール及び一部の水を除去し、高分子乳化剤を得た。一晩放置した後、グリンジルメタクリレート13.3部を加え空気雰囲気下で80℃に加温し4時間保持することにより反応性高分子乳化剤を得た。その後、反応性高分子乳化剤の固形分が25%となるように調整した。

【0032】（b）カチオン系樹脂微粒子の合成

スチレン40部、エチルメタクリレート50部、ジビニルベンゼン10部、（a）で合成した反応性高分子乳化剤80部

（固形分20部）および脱イオン水200部を1リットル反応容器中で攪拌下、窒素雰囲気中で80℃に加温した。5%アゾビスアミジノプロパン二塩酸（以下AAPDと略記する）水溶液を4部添加し2時間保持し、ついで5%AAPD水溶液を4部添加し、添加終了後反応混合液を80℃に4時間保持して重合を完結した。得られた樹脂微粒子の水分散体を、最終的にイオン交換水で固形分25%に調整した。水分散体中の樹脂微粒子の粒径は、光散乱法により測定した結果、約0.3μmであった。また、水分散体を乾燥させ粉末にした樹脂微粒子を25℃で1日水に浸漬した結果、水膨潤率は10%であった。

【0033】（c）親水塗料の作製

アクリル酸ビニルアルコール共重合体（住友化学社製「スミカゲル-5H」）50部、ヒドロキシエチルセルロース樹脂50部、（b）で合成した樹脂微粒子の水分散体40部（固形分で100部）、界面活性剤（第1工業製薬社製「ニューフロンティア250Z」）50部および炭酸ジルコニウムアンモニウム塩50部を混合したのちイオン交換水で固形分3%に調整し、親水塗料を作製した。

（d）耐食塗料の作製

アクリル酸ビニルアルコール共重合体「スミカゲル-5H」50部、ヒドロキシエチルセルロース樹脂50部および炭酸ジルコニウムアンモニウム塩100部を混合したのち

イオン交換水で固形分6%に調整し、耐食塗料の作製した。

【0034】（e）金属基材の親水処理

厚み0.1mmのリン酸クロメート処理したアルミニウム板に、（d）で得られた耐食塗料をバーコーターN0.10により塗装し、100℃の熱風オーブンで30秒間焼き付けて水を揮発させた。耐食塗料層の厚みは約2μmであった。次いで、耐食塗料層の上に、（c）で得られた親水塗料をバーコーターN0.6により塗装し、250℃の電気炉で60秒間焼き付けて塗料層全体の厚みが約2.5μmの親水処理されたアルミニウム板を得た。

【0035】（実施例2）

（e）金属基材の親水処理において、リン酸クロメート処理したアルミニウム板の代わりに未処理のアルミニウム板を用いた以外は実施例1と同様にして、親水処理されたアルミニウム板を得た。

（実施例3）

（c）親水塗料の作製において、炭酸ジルコニウムアンモニウム塩50部の代わりに1,3,6-トリ（*N*-イソプロピル-*N*-メチレンカルボジイミド）ヘキサシクロヘキサン10部を用いた以外は実施例1と同様にして、親水処理されたアルミニウム板を得た。

（実施例4）

（c）親水塗料の作製において、界面活性剤を除いた以外は実施例1と同様にして、親水処理されたアルミニウム板を得た。

【0036】（実施例5）

（a）アニオン系樹脂微粒子の合成

メタクリル酸と水酸化ナトリウムの中和物25部、スチレン50部および2-エチルヘキシルアクリレート25部を1リットル反応容器に仕込み、十分に混合した。脱イオン水200部を添加しながら温度を80℃に昇温した。AIBN0.5部をメチルエチルケトン10部に溶解し反応容器に滴下し、4時間保持して重合を終了して樹脂微粒子の水系分散体を得た。その後、水を追加して固形分を25%に調整した。得られた樹脂微粒子の粒径は約0.5μmであり、乾燥して得られた樹脂微粒子の水膨潤率は20%であった。

【0037】（b）親水塗料の作製

実施例1（b）で得られた樹脂微粒子の水分散体の代わりに、（a）で合成した樹脂微粒子の水系分散体を使用した以外は実施例1（c）と同様にして、固形分3%の親水塗料を作成した。

（c）金属基材の親水処理

実施例1（c）で得られた親水塗料の代わりに、（b）で得られた親水塗料を使用した以外は実施例1（e）と同様にして、親水処理されたアルミニウム板を得た。

【0038】（実施例6）実施例1（e）において、耐食塗料をバーコーターN0.3により塗装し100℃の熱風オーブンで30秒間焼き付けて水を揮発させた。耐食塗料層の

厚みは約1.5 μm であった。次いで、親水塗料をバーコーター80.12により塗装し、250℃の電気炉で60秒間焼き付けて塗料層全体の厚みが約3.0 μm の親水処理されたアルミニウム板を得た。

【0039】(実施例7) 実施例1(c)において、樹脂微粒子の水分散体の半量(200部)を酸化アルミニウム水溶液(日産化学社製「アルミナゾル 200」、粒子の大きさ0.01 \times 0.1 μm)500部(固形分で50部)に代えた以外は実施例1と同様にして、親水処理されたアルミニウム板を得た。

【0040】(実施例8) 実施例1(c)において、樹脂微粒子の水分散体の半量(200部)をコロイダルシリカ水溶液(日産化学社製「スノーデックス 20L」、粒子径0.05 μm)250部(固形分で50部)に代えた以外は実施例1と同様にして、親水処理されたアルミニウム板を得た。

【0041】(実施例9)

(a) アニオン系樹脂微粒子の作製

脱イオン水 200部、アクリル酸と水酸化ナトリウムの中和物25部、スチレン50部、2-エチルヘキシルアクリレート25部を1リットル反応容器に仕込み十分に混合した。温度を80℃に昇温し、A A P D 0.2部を水20部に溶解して反応容器に滴下し、4時間保持して重合を終了して樹脂微粒子の水系分散体を得た。その後水を追加して固形分を25%に調整した。得られた樹脂微粒子の粒径は約12 μm であり、乾燥して得られた樹脂微粒子の水膨潤率は40%であった。

【0042】(b) 親水塗料の作製

実施例1(b)で得られた樹脂微粒子の水分散体の代わりに、(a)で合成した樹脂微粒子の水系分散体を使用した以外は実施例1(c)と同様にして、固形分3%の親水塗料を作成した。

(c) 金属基材の親水処理

実施例1(c)で得られた親水塗料の代わりに、(b)で得

られた親水塗料を使用した以外は実施例1(c)と同様にして、親水処理されたアルミニウム板を得た。

【0043】(比較例1) 親水塗料層を除いた以外は実施例1と同様にして、耐食処理されたアルミニウム板を得た。

(比較例2) 実施例1(c)において、樹脂微粒子の水分散体を除いた以外は実施例1と同様にして、親水処理されたアルミニウム板を得た。

【0044】実施例および比較例で得られた塗装処理されたアルミニウム板について、親水性試験、耐食性試験、成形性試験、金型磨耗試験を行った。その評価結果を表1に示す。なお、評価としては、◎および○が実用上の使用可能な範囲である。

【0045】親水性試験：アルミニウム板の親水処理面に水滴を落とし、その広がり具合を目視観察して4段階で評価した。

親水性持続：水道水に8時間流水浸漬後、80℃の電気乾燥炉で16時間乾燥させることを1サイクルとして、1、

3、5、7および10サイクル後の水滴れ性を目視観察し、4段階で評価した。

耐食性試験：アルミニウム板に塩水を霧霧し、10日後のアルミニウム板の表面状態を目視観察し、4段階で評価した。

成形性試験：アルミニウム板にバーニング加工を施し、その屈曲部にクラックを生じたか否かを4段階で目視評価した。

金型磨耗性：アルミニウム板を金型を用いて一定の形状に成形したときの金型の磨耗状態を目視観察し、4段階で評価した。

(評価、◎・・非常に良い、○・・良い、△・・やや良い、×・・悪い)

【0046】

【表1】

11

12

	親水性	親水性持続性					耐食性	成形性	金型磨耗性
		1	2	5	7	10			
実施例 1	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 2	◎	◎	◎	◎	○	○	○	◎	◎
実施例 3	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 4	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎
実施例 5	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
実施例 6	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 7	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 8	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
実施例 9	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△*1	△*2
比較例 1	×	×	×	×	×	×	◎	◎	◎
比較例 2	◎	◎	○	△	×	×	◎	◎	◎

*1:折り曲げ加工時に樹脂微粒子が脱落した。

*2:金型に樹脂微粒子が付着した。

【0047】

【発明の効果】本発明の親水処理を施した金属基材を空*

* 調機用熱交換機のアルミニウムフィンとして用いた場合には、防食性の効果が長期間低下せず、かつ初期の親水性が十分にあり、使用経時での親水性の低下を防ぐことができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

C 0 9 D 201/02

C 2 3 C 22/00

F 2 8 F 1/12

識別記号

PDM

序内整理番号

Z

G

F 1

技術表示箇所